

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-258219

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月20日

C 08 F 220/14
B 29 C 45/00
// G 11 B 7/24
(C 08 F 220/14
220:40)

8319-4J
7179-4F
Z-8421-5D
8319-4J
8319-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ディスク用基板およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-114195

⑰ 出 願 昭59(1984)6月4日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 輝 夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株
式会社中条工場内

⑲ 発 明 者 大 谷 三 夫 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株
式会社中条工場内

⑳ 発 明 者 荒 川 興 二 新潟県北蒲原郡中条町協和町4-7 協和ガス化学工業株
式会社中条工場内

㉑ 出 願 人 協和ガス化学工業株式 東京都中央区日本橋3-8-2
会社

明 細 書

1. 発明の名称

ディスク用基板およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体90～99.7重量%と架橋性単量体0.3～10重量%からなり、粘度が5～200ポイズ(25℃)である均一なメタクリル系部分重合体(I)を硬化させることにより得られることを特徴とするディスク用基板。

(2) メタクリル系部分重合体(I)を構成する架橋性単量体が、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(ポリエチレングリコールの分子量が170～1020)、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートおよびトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のディスク用基板。

(3) メタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体90～99.7重量%と架橋性単量体0.3～10重量%からなり、粘度が5～200ポイズ(25℃)である均一なメタクリル系部分重合体(I)をラジカル重合開始剤の存在下成形金型内で加圧、加熱条件下硬化させることを特徴とするディスク用基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は光ディスク用基板およびその製造方法に関する。

(発明の技術的背景とその問題点)

一般家庭用および業務用の再生専用光学式ビデオディスクの基板材料としてメタクリル樹脂が使用され、またデジタルオーディオディスクの基板材料としてポリカーボネート樹脂が使用されているが、近い将来にむけて情報記録用途としての大容量画像ファイルや大容量コンピューターメモリー用光ディスクが開発されつつあり、その基板材料として何が適しているかが、業界の最大の関

心事で、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂およびガラスが有力視されており、その中でも複屈折率等の光学的特性、機械的強度、成形加工性からメタクリル樹脂が特に注目されている。家庭用等の光学式ビデオディスクが再生専用であり、射出成形法により金型内のスタンパーから信号が直接転写され、また二枚のディスク板が接着剤で貼り合されて製造されているため、吸湿による寸法変化、そり等の問題が緩和され、また複屈折率も充分許容範囲に入る値を有していることから基板材料としてメタクリル樹脂成形材料が用いられているのに対し、情報記録用の光ディスクは記録、再生および書き換え可能であり、より精度の高い信号記録が要求されることからより低い複屈折率が必要とされ、成形材料中最も低い複屈折率を有するメタクリル樹脂成形材料から射出成形品でも今一步の感があるとともにディスク用基板への記録薄膜の蒸着、スパッタリング工程あるいは基板の吸湿防止対策としての低吸湿膜のコーティング工程があり、これら工程に先だちディスク基板面

上のほこり、ゴミ、油分を有機溶剤で洗浄除去しなければならないこと、あるいは有機記録材料の塗布溶液の塗布などからディスク基板の耐溶剤性の改善が必要とされる。また前述したメタクリル樹脂の吸湿性の問題は根本的にポリマーを構成する単量体の化学構造に起因するものであり、その意味で吸湿性の少ないポリマーを与える単量体を共重合することにより改良が試みられており、例を挙げるとメタクリル酸メチル-メタクリル酸シクロヘキシル共重合体(特開昭58-5318号、特開昭58-127754号)、メタクリル酸メチル-メタクリル酸ベンジル共重合体(特開昭58-104939号)があるが、いずれも低吸湿性膜のコーティング工程を除けるだけの大巾な改良には及っておらず耐溶剤性の改善が必要とされるとともに、得られた射出成形品の機械的強度が低下し複屈折率が増加する傾向にあり、また耐熱性の改良も残されたままである。

(発明の目的)

本発明は前述した従来のメタクリル樹脂の欠

点を改善し、情報記録用としての複屈折率が低く機械的強度を保持し、かつ耐溶剤性が改善されたメタクリル系樹脂からなるディスク用基板およびその製造方法を提供することを目的とする。

(発明の概要)

本発明はメタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体と架橋性単量体からなるメタクリル系部分重合物をラジカル重合開始剤の存在下成形金型内で短時間で硬化させることを特徴とするディスク用基板およびその製造方法に関する。

(発明の詳細な記載)

本発明はメタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体90～99.7重量%と架橋性単量体0.3～10重量%からなり、粘度が5～200ポイズ(25℃、B型粘度計)である均一なメタクリル系部分重合物(I)を硬化させることにより得られることを特徴とするディスク用基板であり、とくに、メタクリル系部分重合物(I)を構成する架橋性単量体がポリエチレングリコ

ールジ(メタ)アクリレート(ポリエチレングリコールの分子量が170～1020)、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートおよびトリメチロールプロペントリ(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のディスク用基板である。

さらに、本発明はメタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体90～99.7重量%と架橋性単量体0.3～10重量%からなり、粘度が5～200ポイズ(25℃、B型粘度計)である均一なメタクリル系部分重合物(I)をラジカル重合開始剤の存在下成形金型内で加圧、加熱条件下硬化させることを特徴とするディスク用基板の製造方法である。

本発明でのメタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体の使用割合90～99.7重量%は最終用に得られるディスク用基板においてメタクリル樹脂本来の光学的性質、機械

的強度を保持する意味から必要であり、より好ましくは93～99重量多である。メタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体の使用割合が90重量多未満では耐熱性は向上するものの光学的性質が低下し複屈折率が高くなったりヘイズが増加する傾向にあり、機械的強度も低下し好ましくない。また99.7重量多を越えると耐溶剤性が改善されず好ましくない。

メタクリル酸メチル以外のモノエチレン性不飽和単量体としては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等のメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸n-ブチル等のアクリル酸エステル類、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等の芳香族ビニル類あるいはアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル類が挙げられメタクリル酸メチルの使用割合

を越えない範囲で利用できるが、光学的性質を重視する場合には(メタ)アクリル酸エステル類が望ましい。

架橋性単量体としてはポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(ポリエチレングリコールの分子量が170～1020)、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレートおよびトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を使用することが必要であり使用割合としては0.8～10重量多、より好ましくは1～7重量多である。架橋性単量体はその種類により得られるディスク用基板の機械的強度や耐熱性に大きく影響し、ポリエチレングリコールジメタアクリレートにおいてもポリエチレングリコールの分子量が170未満になると得られたディスク用基板は割れやすく若しく機械的強度が低下し、ジビニルベンゼン、アリルメタアクリレートもこれと同様の傾向を示す。ポリエチレングリコールの分子量が1020を越えるとディスク用基板の耐熱

性が低下し基板への記録薄膜の蒸着が困難となり好ましくない。またフェニル基を含む架橋性単量体は複屈折率を高くすることから好ましくなく、前述した架橋性単量体を使用することが必要である。そして先にも述べたが架橋性単量体の使用割合が0.8重量多未満では耐溶剤性が改善されずディスク用基板の有機溶剤によるクラックが生じやすく、10重量多を越えると耐溶剤性、耐熱性は良好であるが得られた基板の複屈折率が高くなり目的とするディスク用基板としては好ましくない。

本発明のディスク用基板の製造方法としてはメタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体と架橋性単量体からなる均一なメタクリル系部分重合物(Ⅰ)を一旦製造することであり、この部分重合物(Ⅰ)は単量体に可溶なポリマーを加橋性単量体を含む単量体に溶解した部分重合物、あるいは重合途中で反応を停止させることにより得られる部分重合物であってもよいが、単量体中にポリマーが均一溶解している部分重合物に限られる。架橋性単量体が共重合されたポリマーが単

量体に膨潤した状態で含まれる部分重合物あるいはポリマーが不均一に溶解した状態の部分重合物により得られたディスク用基板は複屈折率が非常に高くなるとともにヘイズも高く目的とするディスク用基板としては使用不可能である。

メタクリル系部分重合物(Ⅰ)の粘度は5～200ポイズ(25℃、B型粘度計)、より好ましくは30～150ポイズである。5ポイズ未満ではディスク基板用成形金型中で硬化させる際、ヒケ、バリを生じ一定板厚のものが得られにくかったり、気泡が生じやすく好ましくない。粘度が200ポイズを越えるとラジカル重合開始剤の添加混合が難しくなるばかりか複屈折率が高くなり好ましくない。

また本発明のディスク用基板の製造方法のもう1つの特徴はメタクリル系部分重合物(Ⅰ)にラジカル重合開始剤を添加して均一混合した後、所定量をディスク基板用成形金型に注入して加圧、加熱条件下短時間で硬化させることにより直接ディスク用基板を得ることであり、注型板または押出板

からの切り出し方法とは明らかに異なり、切り出し時のゴミ、切粉、傷および切削面等ディスク用基板としての欠点から解放される。硬化条件としては使用するメタクリル系部分重合物およびラジカル重合開始剤の種類、添加量により異なり、圧力としては硬化に伴い序々に増加され最終的に $10 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ 、より好ましくは $50 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ の圧力条件が適している。また温度条件としては $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 90^\circ\text{C}$ が適しており、場合によっては $90 \sim 120^\circ\text{C}$ で重合してもよく、硬化時間は $5 \sim 30$ 分程度である。

本発明で用いられるラジカル重合開始剤としては特に限定されることはなく、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシビバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等の有機過酸化物系開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル

-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤およびベンゾイルパーオキサイドとN, N-ジ(2-ヒドロキシプロピル)-p-トルイジン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチルアニリン等の第三級アミンの併用によるレドックス系開始剤が挙げられる。

このようにして得られるディスク用基板は射出成形材料に比較して分子量が高く、かつ過度に架橋されているため耐熱性の点でも優れたものとなり、また本方法ではプレグループ付ディスク用基板はもちろんのこと、基板上に紫外線硬化用樹脂を塗布した後グループを付けることも可能である。

なお、本発明のメタクリル系部分重合物(I)には必要に応じて連鎖移動剤としてのメルカプタン類、染料、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤等を添加してもよい。

(発明の実施例)

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例で用いるモノエチレン性不飽和単量体、架橋性単量体、および有機溶剤は以下の略号で表わされている。

メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸シクロヘキシル(CHMA)、アクリル酸メチル(MA)、アクリル酸エチル(EA)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(ポリエチレングリコールの分子量)(PEGDMA(分子量))、ネオペンチルグリコールジメタクリレート(NPGDMA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)。

ジクロロメタン(DCM)、アトラクロロジフロエタン(TCDFE)、イソプロピルアルコール(IPA)。

実施例での複屈折率の評価としては、3.0 cm ディスク用基板の中心から1.0 cmの箇所での光路差の値である。

また実施例での耐溶剤性はガラスシャーレの中にディスク用基板を入れ、各々の有機溶剤を含浸させたフランネル布で基板を被い、シャーレカバーをして5分間放置後の外観変化を判定した。

実施例1～6、比較例1～3

メタクリル酸メチルを主成分とする組成の異なるモノエチレン性不飽和単量体をラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下重合し、重合途中冷却して反応を停止することにより得られたシラップに架橋性単量体の種類および添加量を変化させて添加混合し均一なメタクリル系部分重合物とした。この部分重合物100重量部に対してtert-ブチルパービバレート0.3重量部を添加混合し、所定量と80℃に恒温した直径30 cmの円盤型成形金型に注入して加圧下10分間保持して硬化させ、冷却後板厚1.2 mmのディスク用基板を得た。得られたディスク用基板の評価結果を比較例も含めて第1表に示す。

比較例4～5

メタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン

ン性不飽和単量体と架橋性単量体の組成の異なる単量体混合物をラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下重合し、重合途中冷却して反応を停止することにより得られたメタクリル系部分重合物100重量部に対してtert-ブチルパービバレート0.3重量部を添加混合し、以下実施例1と同様の方法により直径30cm、板厚1.2mmのディスク用基板を得た。得られたディスク用基板の評価結果を第1表に示す。

実施例7～11、比較例6～8

メタクリル酸メチルを主成分とする組成の異なるモノエチレン性不飽和単量体とラジカル重合開始剤および連鎖移動剤の存在下重合してポリマービーズを得た。このポリマービーズをメタクリル酸メチルを主成分とするモノエチレン性不飽和単量体と架橋性単量体の組成の異なる単量体混合物で完全溶解し均一なメタクリル系部分重合物とした。この部分重合物100重量部に対してラウロイルパーオキサイド0.3重量部を添加混合し、以下実施例1と同様の方法により直径30cm、板

厚1.2mmのディスク用基板を得た。得られたディスク用基板の評価結果を第2表に示す。

比較例9～10

ペラガラス1.2mm板(昭和ガス化学工業㈱製、メタクリル樹脂注型板)から切り出した直径30cmのディスク用基板およびペラベツトF-1000(昭和ガス化学工業㈱製、メタクリル樹脂成形材料)の射出成形による板厚1.2mm、直径30cmのディスク用基板の評価結果をそれぞれ比較例9および10として第2表に示す。

第1表

		モノエチレン性不飽和単量体(重量%)				架橋性単量体(重量%)				部分重合物 粘度(パイプ)	光屈折 率	耐溶剤性				表面性	その他の評価
		MMA	MA	EA	CEMA	PEGDMA (520)	PEGDMA (44)	NPGDMA	TMPTMA			MMA	DCM	TCDPE	IPA		
実施例	1	98	—	—	—	2	—	—	—	50	1.47	変化なし	若干膨潤	変化なし	変化なし	良好	機械的強度良好
	2	90	7	—	—	3	—	—	—	16	—	変化なし	—	—	—	—	—
	3	85	10	—	—	—	—	5	—	94	—	—	—	—	—	—	耐熱性良好
	4	92	—	5	—	—	—	—	3	43	—	—	—	—	—	—	—
	5	79	—	—	20	—	—	—	1	55	—	—	若干膨潤	—	—	—	—
	6	55	3	—	34	8	—	—	—	88	2	—	変化なし	—	—	—	機械的強度良好
比較例	1	90	10	—	—	—	—	—	—	105	1.47	表面溶解	表面溶解	表面溶解	フラック発生	良好	—
	2	95	—	3	—	—	—	15	—	46	51	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	—	—
	3	60	—	—	38	—	5	—	—	23	2	—	—	—	—	表面硬化	機械的強度低下
	4	90	7	—	—	3	—	—	—	103	78	—	—	—	—	良好	—
	5	68	—	—	30	—	—	—	5	67	105	—	—	—	—	—	—

第2表

		モノエチレン性不飽和単量体(重量%)				架橋性単量体(重量%)				部分重合物 粘度(パイプ)	光屈折 率	耐溶剤性				表面性	その他の評価
		MMA	MA	EA	CEMA	PEGDMA (520)	PEGDMA (44)	NPGDMA	TMPTMA			MMA	DCM	TCDPE	IPA		
実施例	7	97	—	—	—	3	—	—	—	65	1.47	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	良好	機械的強度良好
	8	89	10	—	—	—	—	1	—	142	—	—	若干膨潤	—	—	—	耐熱性良好
	9	92	—	6	—	2	—	—	—	121	—	—	—	—	—	—	機械的強度良好
	10	96	—	—	40	—	—	4	—	174	2	—	変化なし	—	—	—	耐熱性良好
	11	60	—	3	33	—	—	—	5	26	1.47	—	—	—	—	—	—
比較例	6	95	—	2	—	—	3	—	—	105	1.47	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	良好	機械的強度低下
	7	90	7	—	—	3	—	—	—	2	—	—	—	—	—	表面硬化	新層一定せず
	8	60	—	—	38	—	—	5	—	248	86	—	—	—	—	良好	—
	9	ペラガラス1.2mm板から切り出したディスク用基板									—	3	表面溶解	表面溶解	表面溶解	—	—
	10	ペラベツトF-1000の射出成形によるディスク用基板									—	6	—	—	—	フラック発生	—

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平 3. 7. 18 発行

昭和 59 年特許願第 114195 号 (特開昭
60-258219 号, 昭和 60 年 12 月 20 日
発行 公開特許公報 60-2583 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. 5	識別 記号	庁内整理番号
C08F220/14		7242-4J
B29C 45/00		2111-4F
// G11B 7/24		Z-7215-6D
(C08F220/14 220:40)		7242-4J

7. 補正の内容

- (1) 明細書第9頁第15行中の「ポリマーを加」
を「ポリマーを架」に改める。
- (2) 明細書第11頁第9行中の「復重合」を
「後重合」に改める。
- (3) 明細書第14頁第5行の「実施例1～6、
比較例1～3」を「実施例1～6、比較例1～2」
に改める。
- (4) 明細書第14頁第12行中の「連合物」を
「重合物」に改める。
- (5) 明細書第14頁第19行の「比較例4～5」
を「比較例3～4」に改める。
- (6) 明細書第15頁第10行の「実施例7～11、
比較例6～8」を「実施例7～11、比較例5～6」
に改める。
- (7) 明細書第18頁第3行の「比較例9～10」
を「比較例7～8」に改める。
- (8) 明細書第17頁の第1表および第2表を別
紙のとおり訂正する。

平成 3. 7. 18 発行
手 続 補 正 書

平成3年3月26日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第114195号

2. 発明の名称

ディスク用基板およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

岡山県倉敷市酒津1621番地

(108) 株式会社 ク ラ レ

代表取締役 中 村 尚 夫

4. 代 理 人

岡山県倉敷市酒津2045の1

株式会社 ク ラ レ 内

電話 倉敷 0864(25)9325(直通)

(6747) 井理士 本 多 堅

(東京連絡先)

株式会社 クラレ 特許部

電話 東京 03(3297) 9427

5. 拒絶理由の日付

なし(自発)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

特許庁

(62) -/ -

Best Available Copy

平成 3. 7. 18 発行

第 1 表

	モノ官能性不飽和単量体 (重量%)				架橋性単量体 (重量%)			部分重合物 粘度(秒)	光 路 差 nm	耐 溶 剤 性				表面性	その他の評価
	MMA	MA	EA	CHMA	PEGDMA (620)	NPGDMA	TMPTMA			MMA	DCM	TCDPE	IPA		
実 施 例	1	98	-	-	-	2	-	50	1以下	変化なし	若干膨潤	変化なし	変化なし	良 好	機械的強度良好
	2	90	7	-	-	3	-	16	"	"	変化なし	"	"	"	"
	3	85	10	-	-	-	5	94	"	"	"	"	"	"	耐熱性良好
	4	92	-	5	-	-	3	43	"	"	"	"	"	"	"
	5	79	-	-	20	-	1	65	"	若干膨潤	"	"	"	"	"
	6	55	3	-	34	8	-	88	2	変化なし	"	"	"	"	機械的強度良好
比 較 例	1	90	10	-	-	-	-	105	1以下	表面溶解	表面溶解	表面溶解	変化なし	良 好	-
	2	95	-	3	-	15	-	48	51	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	"	-
	3	90	7	-	-	3	-	102	78	"	"	"	"	"	-
	4	85	-	-	30	-	5	67	105	"	"	"	"	"	-

第 2 表

	モノ官能性不飽和単量体 (重量%)				架橋性単量体 (重量%)			部分重合物 粘度(秒)	光 路 差 nm	耐 溶 剤 性				表面性	その他の評価
	MMA	MA	EA	CHMA	PEGDMA (620)	NPGDMA	TMPTMA			MMA	DCM	TCDPE	IPA		
実 施 例	7	97	-	-	3	-	-	55	1以下	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	良 好	機械的強度良好
	8	89	10	-	-	1	-	142	"	"	若干膨潤	"	"	"	耐熱性良好
	9	92	-	6	2	-	-	121	"	"	"	"	"	"	機械的強度良好
	10	58	-	-	40	4	-	174	2	"	変化なし	"	"	"	耐熱性良好
	11	60	-	3	32	-	5	28	1以下	"	"	"	"	"	"
比 較 例	5	90	7	-	3	-	-	2	1以下	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	良 好	相厚一定せず
	6	80	-	-	35	5	-	248	36	"	"	"	"	"	-
	7	パラグラス1.2mm 板から切り出したディスク用基板							3	表面溶解	表面溶解	表面溶解	"	"	-
	8	パラベツトF-1000の射出成形によるディスク用基板							6	"	"	"	変化なし	"	-